

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 16 日 (16.10.2003)

PCT

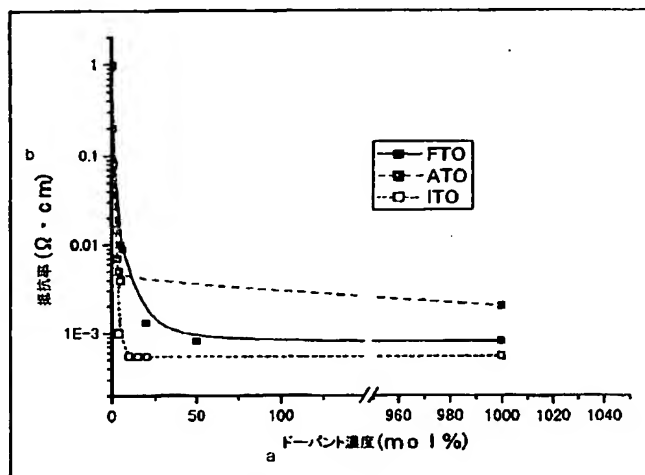
(10) 国際公開番号
WO 03/085688 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01J 1/304, 29/04, 31/12, 9/02 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 啓之
(ITOU, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04196 北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
(22) 国際出願日: 2003 年 4 月 2 日 (02.04.2003) 八木 貴郎 (YAGI, Takao) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品
(25) 国際出願の言語: 日本語 川区 北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo
(26) 国際公開の言語: 日本語 (JP). 室山 雅和 (MUROYAMA, Masakazu) [JP/JP]; 〒
141-0001 東京都 品川区 北品川6丁目7番35号 ソ
(30) 優先権データ: 特願2002-108983 2002 年 4 月 11 日 (11.04.2002) JP ニー株式会社内 Tokyo (JP). 井上 誠 (INOUE, Makoto)
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株 [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川6丁目7番35
式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
(74) 代理人: 中村 友之 (NAKAMURA, Tomoyuki); 〒105-
0001 東京都 港区 虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビ
(81) 指定国 (国内): KR, US. ル9階 三好内外特許事務所内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: FIELD ELECTRON EMISSION FILM, FIELD ELECTRON EMISSION ELECTRODE AND FIELD ELECTRON EMISSION DISPLAY

(54) 発明の名称: 電界電子放出膜、電界電子放出電極および電界電子放出表示装置



a...DOPANT CONCENTRATION (mol %)
b...RESISTIVITY (Ω·cm)

(57) Abstract: A field electron emission film, which comprises 0.001 to 40 wt % of a carbon nanotube structure and 0.01 wt % or more of a heat decomposition product obtained by the heat decomposition of a metal compound capable of being decomposed by heat. Metal compounds capable of being decomposed by heat include an organometallic compound, a metal salt and a metal complex. The field electron emission film is reduced in a residual gas, which results in the stability of the amount of emitted electrons, exhibits uniform resistance values within the surface thereof due to the reduced thickness thereof, has high smoothness, and exhibits high electron emitting characteristics.

[続葉有]

WO 03/085688 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
国際調査報告書

(57) 要約: 残存気体の少なく、放出電子量が安定した電界電子放出膜を形成することができる電界電子放出膜である。また薄膜化されているために、膜の面内での抵抗値が均一となり、かつ平滑性が高く、電子放出特性の高い電界電子放出膜である。カーボンナノチューブ構造体を0.001~40重量%と、熱分解性の金属化合物を熱分解して得られる熱分解生成物を0.01重量%以上とを含ませる。熱分解性の金属化合物としては、有機金属化合物、金属塩、有機金属塩化合物、金属錯体が挙げられる。

明細書

電界電子放出膜、電界電子放出電極および電界電子放出表示装置

5 技術分野

本発明は、カーボンナノチューブ構造体を含む電界電子放出膜、これを用いた電界電子放出電極および電界電子放出表示装置に関する。本発明の電界電子放出膜は、電界放出型ディスプレイ、走査トンネル顕微鏡あるいは電界放出顕微鏡などの用途
10 に極めて有効に応用することができる。

背景技術

カーボンナノチューブの研究は、1991年にフラーレンの副生成物として多層カーボンナノチューブが飯島らによって発見
15 されたことから始まった。多層カーボンナノチューブはグラファイト棒のアーカ放電によるフラーレン合成の際の陰極堆積物に含まれ、多層のグラファイトシート（グラフェンシート）が丸まった同心円筒状の構造を持ち、直径は数十nm程度の微細物である。その後、1993年に飯島らは鉄粉末を触媒としたアーカ放
20 電により、直径が1nm前後の単層カーボンナノチューブを含む煤の合成に成功した。また、それと同時期にコバルトを触媒としたアーカ放電により直径が1.2nmの単層カーボンナノチューブを発見した。単層カーボンナノチューブは一枚のグラファイトシート（グラフェンシート）が円筒状に巻かれた構造で、直径は
25 数nmである。多層カーボンナノチューブの合成には金属触媒を必要としないが、単層カーボンナノチューブの合成には金属触媒

が必要不可欠である。また、金属触媒の種類により、異なる直径の単層カーボンナノチューブを選択的に合成することができる。

カーボンナノチューブは、その幾何学的、物理化学的特徴を利用してさまざまな分野の電子材料やナノテクノロジーとしての応用が考えられる。近年、このような応用例として、例えばフラットパネルディスプレイ（電界電子放出型）、電界放出型電子源、走査型プローブ顕微鏡の探針、ナノオーダー半導体集積回路、水素ガス吸蔵物質、ナノポンプなどへの用途が期待されているが、なかでも高い電界電子放出効率を利用した電界電子放出電極が注目されている。

このような高電界電子放出電極を利用するものとして、電界放出型ディスプレイ（FED：Field Emission Display）、走査トンネル顕微鏡（STM：Scanning Tunneling Microscope）あるいは電界放出顕微鏡（FEM：Field Emission Microscope）などがあり、これらの用途への応用を目的として研究が進められている。

電界電子放出電極は、真空中で金属材料や半導体材料に、閾値以上の電界を印加することによって金属材料表面や半導体材料表面のエネルギー障壁が下がり、トンネル現象によって、このエネルギー障壁を乗り越えることができる電子が増大するため、常温でも真空中に電子が放出される現象を利用するものである。

従来、例えば電界放出型ディスプレイ（FED）の電極を製造するプロセスとしては、フォトリソグラフィ、スパッタリングあるいは蒸着などの半導体製造プロセスに応用される高度な加工技術が用いられており、真空中での積層加工により電極が製造されている。その製造の代表的な例としては、電極基板表面に絶縁

層を形成し、その絶縁層表面上に電子引出し用の電極膜を形成する。その上にレジストを塗布し、所定の形状にマスクを形成してウェットエッチングにより電極アレイ一つ一つに孔を形成する。次いで電子放出用の電極材料を蒸着して電子放出電極を形成した後、レジストを除去することにより電極が完成する。電子放出用の電極材料としてはモリブデン（Mo）が用いられており、円錐形状を形成するようにプロセス制御して作られている。円錐形状にする理由は、先端が鋭利な形状をしていることにより電界電子放出効率が高くなるためである。このような特殊な形状に成形するために、真空中での複雑な制御と多数の加工プロセスが必要となり、かつ加工プロセスには長時間を要する。

前記のように従来の技術でFEDをディスプレイとして利用するには加工プロセスに問題があり、電極の大型化が困難であるという欠点があった。このため、真空中での加工プロセス数が少なく、簡便に制御できる技術とそれに利用できる電界電子放出材料の開発が望まれている。

前記要求に対する材料としてカーボンナノチューブは先端が細長く、電圧を印加することでその先端に強い電場が生じ、比較的低い電圧で電子を放出することができるため有望視されている。

カーボンナノチューブを電界電子放出電極として利用する方法は、従来の多数の工程を経て非常に精巧な電子放出電極を作りこむ方法とは違い、より安定した電流をより低い真空度で実現することができる。これはカーボンナノチューブの先端が非常に細いこと、また導電性が非常に高いことから仕事関数が低いことが原因と考えられている。各カーボンナノチューブが微小電子銃に

なりうるために、単位面積あたり非常に多くの電子銃を配置することができるようになる。また基板に直接カーボンナノチューブを成長させる方法も検討されている。

従来のカーボンナノチューブを用いた電界電子放出膜の製造
5 方法には化学的気相成長法(CVD: Chemical Vapor Deposition)
を用いて、陰極基板に直接的に長さ、太さなどを制御したカーボンナノチューブを成長させて電界電子放出源として利用するという試みと、既存の方法によって製造したカーボンナノチューブを適当な溶媒や接着剤と混合することでインクを作成し、基板上
10 に塗布、乾燥することで電界電子放出膜を作成する方式が試みられている。

このうち、電界電子放出膜をカーボンナノチューブ含有のインクを用いて形成する技術には、次のようなものがある。

(1) 有機樹脂を接着剤として使用する技術

15 有機樹脂を接着剤として用いて、導電性粒子などと一緒にカーボンナノチューブを混合し、インクを作成する方法で、溶媒を相対的に少なくし、粘度の高いインクを作成する。目標とするような膜厚になるようにスクリーンを選定し、印刷して膜を作成する。導電性を確保するために金属粒子やITO粒子を溶液中に分散
20 させる。得られたペーストをスクリーン印刷法で基板に製膜する。

乾燥させた膜は適当な温度にて焼成を行い、有機樹脂を炭化した後、適当な表面処理によってカーボンナノチューブを表面に出す(特開2001-176380、特開2001-93404)。

(2) 無機接着剤を使用する技術

25 ケイ酸、ホウ酸などのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩など一般的に水ガラスと呼ばれているもの、もしくはシリカ分散

コロイドなどを接着剤として使用する。一般にナトリウム、カリウム、リチウムなどのイオンは除去され、アンモニアなどがpH調整用に添加されている。溶媒には水を使用し、カーボンナノチューブを適当な配合にて混合し、インクを作成する。インクは上記と同じようにスクリーン印刷法によって塗布され、焼成後表面処理される（特開2000-100318）。

（3）はんだ等を使用する方法

Sn、In、Bi、Pbなどの少なくとも1つの元素を含む金属はんだを接着剤として用いてカーボンナノチューブを基板上に固定する方法。カーボンナノチューブを前記金属はんだ、もしくは炭素溶解性金属、もしくはカーバイド形成金属、もしくは低融点金属、もしくは導電性ポリマー（銀ペースト）と十分に混合し、膜形成後最終的に真空中で800℃で焼成して接着する（特開2000-141056）。

電界電子放出型ディスプレイは各画素に複数の微小な電子銃が配置されているために電子銃とアノード電極すなわち蛍光体との距離が小さいほど画素の大きさを小さくできる。電子銃から放出された電子は放出源よりもやや広がって蛍光体に衝突するために、同じ特性を持つ電界電子放出電極ならば蛍光体が近いほどその広がりを小さく抑制できる。画素を小さくするためには電子銃全体を小さくする必要があり、そのためには絶縁膜、そしてカーボンナノチューブ塗布膜も薄くする必要がある。

しかしながら、上記したような従来の技術では各々に問題点がある。すなわち電界電子放出膜の残存気体についていえば、電界電子放出型ディスプレイでは陰極から発生した電子を陽極に向けて電子を加速し、蛍光体に衝突させ励起し発光させる。電子発

生のためには陰極、陽極間の雰囲気を実空排気しておく必要がある。カーボンナノチューブ含有のインクを塗布した電極は陰極として使用されるために真空中に設置されることとなる。

したがって塗布されたインクは真空中に封止される前に十分に
5 に残存気体を排出させておく必要がある。有機溶媒を使用した場合は乾燥だけでなく十分な温度まで焼成することが必要不可欠である。また無機接着剤を使用した場合も溶媒として使用する水を十分に除去する必要がある。

しかし、接着剤中に含有される溶媒分、特に水分は非常に除去
10 しづらく、残留気体としてディスプレイ基板上に残る。このために、カーボンナノチューブから放出される電子流が非常に不安定になる。ディスプレイとして考えるとこのような現象が起こると画面のちらつきなどの原因となる。

また、有機樹脂を接着剤として使用すると、焼成後も接着性を
15 確保するためには厚膜でしか塗布できない。また無機接着剤では、溶媒に水を使用しているので、焼成後の残存気体が多い膜となるばかりでなく、膜の抵抗が高いために電子放出源の分布にムラが発生する。また両者とも膜の導電性は導電性粒子をインクに添加することによって確保しているために導電性粒子の大きさに膜
20 厚を左右されてしまう。すなわち導電性粒子の大きさが塗布膜よりも大きい場合は膜の面内での抵抗値にムラができることとなる。このために従来のインクの組成では十分に満足できる電界電子放出薄膜を形成することは困難であった。

本発明は上記したような従来の事情に対処してなされたもの
25 で、高い電子放出効率を有すると共に、ディスプレイとして使用したときに安定した画像が得られ、緻密で後工程での膜へのダメ

ージのほとんどない電界電子放出膜を提供すること、およびこの電界電子放出膜を用いて高精細化を実現可能な電界電子放出電極および電界電子放出表示装置を提供することを目的とする。

5 発明の開示

本発明者らは、接着剤の成分そのものに導電性を付与できれば、残存気体を抑制することが可能であり、かかる電界電子放出膜を使用すれば電子放出を安定化させ、表示装置として使用したときに安定した画像が得られると考えた。

- 10 また電子放出量の均一性を確保するためには、基本的に電界電子放出膜はできるだけ膜表面の平滑性を確保しなければならないという点から、接着剤の成分そのものに導電性を付与することができる場合は、導電性の粒子を混合させる必要がないために、導電性粒子の大きさによって膜厚を制限されることはないと考えた。かかる観点から電界電子放出膜の検討を行った結果、本発明に到達した。

- 20 本発明は第1に、電界電子放出電極に用いられる電界電子放出膜において、該電界電子放出膜がカーボンナノチューブ構造体を0.001～40重量%と、熱分解性の金属化合物を熱分解して得られる熱分解生成物を0.01重量%以上とを含むことを特徴とする電界電子放出膜である。

- 25 本発明の電界電子放出膜は、熱分解性の金属化合物（有機金属化合物、金属塩、有機金属塩化合物、金属錯体）を含有するインクを電極基板上に塗布・焼成して形成することで、焼成後に得られる熱分解生成物が接着剤として機能し、緻密で接着性に優れ、残存気体の少ない電界電子放出膜が形成される。従来の電界電子

放出膜は、塗布膜が厚いため、あるいは緻密さに欠けるため、ディスプレイとして使用する場合に、後加工プロセスに対し耐性が低かったが、本発明によればかかる欠点のない膜とすることができる。

- 5 上記熱分解性の金属化合物としては有機金属化合物、金属塩、有機金属塩化合物または金属錯体が好ましい。また、上記熱分解生成物は、複数の金属からなるものが好ましい。これら複数の金属はS_nと、I_nおよびS_bから選ばれる少なくとも1種の金属であることが特に好ましい。また、上記複数の金属がS_nとI_n
10 であり、I_nに対するS_nの割合が6原子%以上であることが特に望ましい。

また、本発明の電界電子放出膜の膜厚は0.05 μm以上、20 μm以下であることが好ましい。

- 本発明は第2に、支持体上に順次形成されたカソード電極および電界電子放出膜からなる2極型の電界電子放出電極であって、
15 前記電界電子放出膜が、カーボンナノチューブ構造体を0.001～40重量%と、熱分解性の金属化合物を熱分解して得られる熱分解生成物を0.01重量%以上とを含むことを特徴とする電界電子放出電極である。

- 20 本発明は第3に、支持体上に順次形成されたカソード電極、絶縁層およびゲート電極と、前記絶縁層およびゲート電極に共通に形成された開口部と、少なくとも該開口部におけるカソード電極上に形成された電界電子放出膜とからなる3極型の電界電子放出電極であって、前記電界電子放出膜が、カーボンナノチューブ
25 構造体を0.001～40重量%と、熱分解性の金属化合物を熱分解して得られる熱分解生成物を0.01重量%以上とを含むこ

とを特徴とする電界電子放出電極である。

本発明は第 4 に、複数の電界電子放出電極を備えたカソードパネルと、蛍光体層およびアノード電極を備えたアノードパネルとが、それぞれの周縁部で接合されてなる電界電子放出表示装置であって、前記電界電子放出電極に上記第 3 に記載の電極を用いることを特徴とする電界電子放出表示装置である。

図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の実施の形態 2 の電界電子放出表示装置の模式的な一部断面図である。

第 2 図は、本発明の実施の形態 2 の電界電子放出表示装置における 1 つの電界電子放出膜の模式的な斜視図である。

第 3 図は、本発明の実施の形態 2 における電界電子放出膜の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部端面図である。

第 4 A 図乃至第 4 D 図は、本発明の実施の形態 2 の電界電子放出表示装置におけるアノードパネルの製造方法を説明するための基板等の模式的な一部端面図である。

第 5 図は、本発明の実施の形態 3 における電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部端面図である。

第 6 図は、本発明の実施の形態 3 の電界電子放出表示装置の模式的な一部端面図である。

第 7 図は、カーボンナノチューブの製造装置の一例を示した模式図である。

第 8 図は、スプレー塗布装置の概略図である。

第 9 図は、2 極評価装置の概略図である。

第10図は、3極評価装置における電界電子放出電極の構造を示す断面図である。

第11図は、複数の試験例の結果に係るもので、ドーパント濃度と電界電子放出電極の抵抗率を、熱分解生成物の種類をパラメータとして示すグラフである。

第12図は、試験例30で得られた、2極型構造における電界電子放出電極の特性曲線である。

第13図は、試験例30で得られた、3極型構造における電界電子放出電極の特性曲線であって、絶縁層の膜厚をパラメータとして示したものである。

発明を実施するための最良の形態

つぎに、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

(1) 実施の形態1 (電界電子放出膜)

本発明において、カーボンナノチューブ構造体とは、カーボンナノチューブ及び／又はカーボンナノファイバーを意味する。本発明では、カーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバーであってもよいし、これらの混合物であってもよい。

カーボンナノチューブとカーボンナノファイバーとの相違点は、これらの結晶性にある。 sp^2 結合を有する炭素原子は通常、6個の炭素原子から六員環を構成し、これらの六員環の集まりがカーボングラファイトシートを構成する。このカーボングラファイトシートが巻かれたチューブ構造を有するものがカーボンナノチューブである。なお、1層のカーボングラファイトシートが巻かれた構造を有する単層カーボンナノチューブであってもよいし、2層以上のカーボングラファイトシートが巻かれた構造を

有する多層カーボンナノチューブであってもよい。一方、カーボングラファイトシートが巻かれておらず、カーボングラファイトシートのフラグメントが重なってファイバー状になったものが、カーボンナノファイバーである。カーボンナノチューブあるいは
5 カーボンナノファイバーとカーボンウィスカーとの違いは明確ではないが、一般にカーボンナノチューブあるいはカーボンナノファイバーの直径は1 μm 以下、例えば1 nm \sim 300 nm程度である。

また、カーボンナノチューブ構造体であるカーボンナノチューブ
10 ブやカーボンナノファイバーは、巨視的には粉末状であることが好ましい。カーボンナノチューブやカーボンナノファイバーの製造方法として、周知のアーク放電法やレーザアブレーション法といったPVD法、プラズマCVD法やレーザCVD法、熱CVD法、気相合成法、気相成長法といった各種のCVD法を挙げること
15 とができる。

本発明で用いられるカーボンナノチューブ構造体の好ましいサイズは、直径0.7 \sim 100 nm、長さが0.5 \sim 100 μm である。

本発明において、カーボンナノチューブ構造体の配合量は、インク全量中、0.005重量%以上、5重量%以下であることが
20 好ましい。

本発明では、焼成により無機物となる熱分解性の金属化合物を含むインクを調製し、塗布することで残留気体の発生を抑え、十分な接着性を確保された電界電子放出膜とすることができる。残
25 存気体が少ない接着剤を使用することで、電子放出が安定し、ディスプレイとして使用した場合に画像が不安定になることがな

い。また、上記金属化合物を焼成で熱分解して緻密な無機膜を形成するようにしているため、ディスプレイを作製する際に、後加工での塗膜へのダメージが殆どない。また本発明では、接着剤自体に導電性を付与することができるので、インクの設計が容易となり、絶縁性粒子などを添加しても、塗膜の抵抗値が大きく上昇することはない。

また、本発明の電界電子放出膜においては、熱分解性の金属化合物の熱分解生成物が導電性を有しているので、粒子状導電性物質を配合する必要がなく所期の特性を有する電界電子放出膜とすることができる。

本発明に係る電界電子放出膜を形成するためのインクの一例としては、上記熱分解性の金属化合物を適当な濃度まで溶剤で希釈した溶液にカーボンナノチューブ構造体を均一に分散させたものが挙げられる。また、カーボンナノチューブ構造体を熱分解性の金属化合物とともに適当な溶剤中に均一に分散させることによっても、上記膜形成用のインクを作製することが可能である。

上記金属化合物としては、例えば、有機金属化合物（有機酸金属化合物を含む）、金属塩、有機金属塩化合物および金属錯体を挙げることができる。

金属塩として例えば、ハロゲン化物、硝酸塩、酢酸塩を挙げることができる。本発明では上記金属塩のうち特に有効なものとして、ハロゲン化物が挙げられる。有機酸金属化合物溶液としては例えば、有機錫化合物、有機インジウム化合物、有機亜鉛化合物、有機アンチモン化合物を酸（例えば、塩酸、硝酸、あるいは硫酸）に溶解し、これを有機溶媒で希釈したものを挙げることができる。

また、有機金属化合物溶液としては例えば、有機錫化合物、有機

インジウム化合物、有機亜鉛化合物、有機アンチモン化合物を有機溶媒に溶解したものを例示することができる。また、熱分解性の金属化合物として、有機鎖-ハロゲン-金属を併せ持った有機金属塩化合物を使用することもできる。また金属がキレート剤によってキレート化された金属錯体であってもよい。

また、金属元素と結合して上記有機金属（塩）化合物を形成する有機鎖の官能基としては直鎖、分岐鎖のアルキル基、アルコキシ基、エステル基、カルボニル基、エーテル基、アミド基、ベンゾイル基、フェニル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基などが挙げられる。

本発明における熱分解性の金属化合物の例を挙げると、三酢酸インジウム、三酢酸インジウム水和物、インジウムアセチルアセトネート、ハロゲン化インジウム、トリ-tert-ブトキシインジウム、トリメトキシインジウム、トリエトキシインジウム、トリイソプロポキシインジウムなどアルコキシ基、アルキル基、アセチル基、ハロゲン、フェニル基などが1種類もしくは2種類結合した化合物、ハロゲン化スズ、テトラエトキシスズ、テトライソプロポキシスズ、テトラブトキシスズなどアルコキシ基、アルキル基、アセチル基、ハロゲン原子、フェニル基などが1種類もしくは2種類結合した化合物などである。

本発明の電界電子放出膜を形成するのに用いられるインクには、上記各成分の他、エチルアルコール、酢酸ブチル、トルエン、イソプロピルアルコール等の有機溶媒や水のような溶剤、エチレンジアミン、ピリジン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、2, 2'-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、エチレンジアミン四酢酸、ジメチルグリ

オキシマト、グリシナト、トリフェニルホスフィン、シクロペンタジエニルなどのキレート剤、分散剤、界面活性剤が含まれていてもよい。

本発明に係る電界電子放出膜は、上記の電界電子放出電極用インクを電極上に塗布し、焼成することによって得ることができる。焼成により、インク構成成分である熱分解性の金属化合物が分解し、金属の種類によって異なる熱分解生成物、特に金属酸化物、ハロゲン化金属酸化物、遊離金属が生成する。例えば、DBTDA（二酢酸ジブチル錫）からは錫酸化物が、IC（塩化インジウム）とTCI（テトラクロロ錫）との混合物からはITO（インジウム錫酸化物）がそれぞれ生成する。これらの熱分解生成物は、カーボンナノチューブ構造体を保持すると共に、電極基板との接着剤の役割を担う導電性物質である。

上記の電界電子放出電極用インクを電極上に塗布する方法としては、スプレー塗布、ダイ塗布、ロール塗布、ディップ塗布、カーテン塗布、スピン塗布、グラビア塗布などが挙げられるが、スプレー塗布が特に好ましい。上記電界電子放出膜は、上記方法で電極上に塗膜を形成した後、焼成する。ここでインク塗膜の好ましい焼成条件は、インクの成分である金属化合物の組成を考慮して適宜に設定されるが、一般的に、焼成温度は300℃～600℃の範囲が好ましい。有機官能基もしくはハロゲンの分解反応は比較的低温で進行するために、基板として低融点ガラスを使用することが可能となる。なお、焼成に替えてUV照射を適用することもできる。電界電子放出膜の膜厚は0.05～20μmが好ましい。

本発明の電界電子放出膜における熱分解生成物を形成する金

属元素としてはインジウム (I n)、すず (S n)、アンチモン (S b) 以外に亜鉛、アルミニウム、金、銀、珪素、ゲルマニウム、コバルト、ジルコニウム、チタン、ニッケル、白金、マンガンなどが挙げられる。また、上記金属化合物としては、しきい値の低減化の点から複数の金属からなるものが好ましい。その具体例としては、後記実施例のようにインジウムスズ、スズーアンチモン等が挙げられる。また、スズーフッ素 (F) などのような金属とハロゲンとの組み合わせであってもよい。特に、上記単一または複数の金属のうち一つは S n であることが、ドーパントとの親和性の点から好ましい。

ここで、I n - S n を組み合わせた場合、その混合比は I n 原子 100 に対して S n 原子が 6 以上であることが好ましい。S n - S b を組み合わせた場合、その混合比は S n 原子 100 に対して S b 原子が 4 以上であることが好ましい。S n - F を組み合わせた場合、その混合比は S n 原子 100 に対して F 原子が 4 以上であることが好ましい。

電界電子放出膜には、S n が必ず含まれていることが、特に好ましい。S n はドーパントに対する親和性が高いため、均一物性の電極膜を容易に形成することができる。金属錫が含まれている電界電子放出膜としては、例えば I T O, F T O (フッ素錫酸化物)、A T O (アンチモン錫酸化物) が挙げられる。

(2) 実施の形態 2 (2 極型の電界電子放出電極・電界電子放出表示装置)

本実施の形態による電界電子放出電極を第 1 図から第 3 図を参照しながら説明する。電界電子放出電極は、第 1 図に示すような電界電子放出表示装置に用いられる。そして第 2 図および第 3

図に示すように、支持体 10 上に設けられたカソード電極 11 と、カソード電極 11 上に設けられた電界電子放出膜 15 から成る。そして、電界電子放出膜 15 は、マトリックス（金属化合物の熱分解生成物）21、及び先端部が突出した状態でマトリックス 21 中に埋め込まれたカーボンナノチューブ構造体から成る。ここで、電界電子放出膜 15 は、既に述べた実施の形態 1 による。

本実施の形態における表示装置は、第 1 図に示すように、電界放出電極が複数設けられたカソードパネル CP、及び、蛍光体層 31 とアノードパネル AP が、それらの周縁部で接合されて成り、
10 複数の画素を有する。本実施の形態の表示装置におけるカソードパネル CP においては、上述のような電界放出電極の複数から構成された電子放出領域が有効領域に 2 次元マトリックス状に多数形成されている。

カソードパネル CP の無効領域には、真空排気用の貫通孔（図示せず）が設けられており、この貫通孔には、真空排気後に封じ切られるチップ管（図示せず）が接続されている。枠体 34 は、セラミックス又はガラスから成り、高さは、例えば 1.0 mm である。場合によっては、枠体 34 の代わりに接着層のみを用いることもできる。

20 アノードパネル AP は、具体的には、基板 30 と、基板 30 上に形成され、所定のパターン（例えば、ストライプ状やドット状）に従って形成された蛍光体層 31 と、有効領域の全面を覆う例えばアルミニウム薄膜から成るアノード電極 33 から構成されている。蛍光体層 31 と蛍光体層 31 との間の基板 30 上には、
25 ブラックマトリックス 32 が形成されている。尚、ブラックマトリックス 32 を省略することもできる。また、単色表示装置を想定

した場合、蛍光体層 31 は必ずしも所定のパターンに従って設けられる必要はない。更には、ITO 等の透明導電膜から成るアノード電極を基板 30 と蛍光体層 31 との間に設けてもよく、あるいは、基板 30 上に設けられた透明導電膜から成るアノード電極 33 と、アノード電極 33 上に形成された蛍光体層 31 及びブラックマトリックス 32 と、蛍光体層 31 及びブラックマトリックス 32 の上に形成されたアルミニウム (A1) から成り、アノード電極 33 と電氣的に接続された光反射導電膜から構成することもできる。

- 10 1 画素は、カソードパネル側において矩形形状のカソード電極 11 と、その上に形成された電界電子放出膜 15 と、電界電子放出膜 15 に対面するようにアノードパネル AP の有効領域に配列された蛍光体層 31 とによって構成されている。有効領域には、かかる画素が、例えば数十万～数百万個ものオーダーにて配列されている。

- 15 また、カソードパネル CP とアノードパネル AP との間には、両パネル間の距離を一定に維持するための補助的手段として、有効領域内に等間隔にスペーサ 35 が配置されている。尚、スペーサ 35 の形状は、円柱形に限らず、例えば球状でもよいし、ストライプ状の隔壁 (リブ) であってもよい。また、スペーサ 35 は、必ずしも全てのカソード電極の重複領域の四隅に配置されている必要はなく、より疎に配置されていてもよいし、配置が不規則であってもよい。

- 20 この表示装置においては、1 画素単位で、カソード電極 11 に印加する電圧の制御を行う。カソード電極 11 の平面形状は、第 2 図に模式的に示すように、略矩形であり、各カソード電極 11

- は、配線 1 1 A、及び、例えばトランジスタから成るスイッチング素子（図示せず）を介してカソード電極制御回路 4 0 A に接続されている。また、アノード電極 3 3 はアノード電極制御回路 4 2 に接続されている。各カソード電極 1 1 に閾値電圧以上の電圧が印加されると、アノード電極 3 3 によって形成される電界により、量子トンネル効果に基づき電界電子放出膜 1 5 から電子が放出され、この電子がアノード電極 3 3 に引き付けられ、蛍光体層 3 1 に衝突する。輝度は、カソード電極 1 1 に印加される電圧によって制御される。
- 10 表示装置の組み立てについて、具体的には、第 1 図において、蛍光体層 3 1 と電界放出電極とが対向するようにアノードパネル A P とカソードパネル C P とを配置し、アノードパネル A P とカソードパネル C P （より具体的には、基板 3 0 と支持体 1 0 ）とを、枠体 3 4 を介して、周縁部において接合する。接合に際しては、枠体 3 4 とアノードパネル A P との接合部位、及び枠体 3 4 とカソードパネル C P との接合部位にフリットガラスを塗布し、アノードパネル A P とカソードパネル C P と枠体 3 4 とを貼り合わせ、予備焼成にてフリットガラスを乾燥した後、約 4 5 0 °C で 1 0 ~ 3 0 分の本焼成を行う。その後、アノードパネル A P とカソードパネル C P と枠体 3 4 とフリットガラスとによって囲まれた空間を、貫通孔及びチップ管を通じて排気し、空間の圧力が 10^{-4} Pa 程度に達した時点でチップ管を加熱溶融により封じ切る。このようにして、アノードパネル A P とカソードパネル C P と枠体 3 4 とに囲まれた空間を真空にすることができる。
- 25 その後、必要な外部回路との配線を行い、表示装置を完成させる。
- 尚、第 1 図に示した表示装置におけるアノードパネル A P の製

造方法の一例を、以下、第4A図乃至第4D図を参照して説明する。

まず、発光性結晶粒子組成物を調製する。そのために、例えば、純水に分散剤を分散させ、ホモミキサーを用いて3000rpmにて1分間、攪拌を行う。次に、発光性結晶粒子を分散剤が分散した純水中に投入し、ホモミキサーを用いて5000rpmにて5分間、攪拌を行う。その後、例えば、ポリビニルアルコール及び重クロム酸アンモニウムを添加して、十分に攪拌し、濾過する。

アノードパネルAPの製造においては、例えばガラスから成る基板30上の全面に感光性被膜50を形成(塗布)する。そして、露光光源(図示せず)から射出され、マスク53に設けられた孔部54を通過した紫外線によって、基板30上に形成された感光性被膜50を露光して感光領域51を形成する(第4A図参照)。その後、感光性被膜50を現像して選択的に除去し、感光性被膜の残部(露光、現像後の感光性被膜)52を基板30上に残す(第4B図参照)。次に、全面にカーボン剤(カーボンスラリー)を塗布し、乾燥、焼成した後、リフトオフ法にて感光性被膜の残部52及びその上のカーボン剤を除去することによって、露出した基板30上にカーボン剤から成るブラックマトリックス32を形成し、併せて、感光性被膜の残部52を除去する(第4C図参照)。その後、露出した基板30上に、赤、緑、青の各蛍光体層31を形成する(第4D図参照)。具体的には、各発光性結晶粒子(蛍光体粒子)から調製された発光性結晶粒子組成物を使用し、例えば、赤色の感光性の発光性結晶粒子組成物(蛍光体スラリー)を全面に塗布し、露光、現像し、次いで、緑色の感光性の発光性結晶粒子組成物(蛍光体スラリー)を全面に塗布し、露光、現像

し、更に、青色の感光性の発光性結晶粒子組成物（蛍光体スラリー）を全面に塗布し、露光、現像すればよい。その後、蛍光体層 3 1 及びブラックマトリックス 3 2 上にスパッタリング法にて厚さ約 $0.07 \mu\text{m}$ のアルミニウム薄膜から成るアノード電極 3 3 を形成する。尚、スクリーン印刷法等により各蛍光体層 3 1 を形成することもできる。

尚、アノード電極は、有効領域を 1 枚のシート状の導電材料で被覆した形式のアノード電極としてもよいし、1 又は複数の電界電子放出膜、あるいは、1 又は複数の画素に対応するアノード電極ユニットが集合した形式のアノード電極としてもよい。

1 画素を、ストライプ状のカソード電極と、その上に形成された電界電子放出膜と、電界電子放出膜に対面するようにアノードパネルの有効領域に配列された蛍光体層とによって構成してもよい。この場合、アノード電極もストライプ形状を有する。ストライプ状のカソード電極の射影像と、ストライプ状のアノード電極の射影像は直交している。アノード電極の射影像とカソード電極の射影像とが重複する領域に位置する電界電子放出膜から電子が放出される。このような構成の表示装置の駆動は、所謂単純マトリクス方式により行われる。即ち、カソード電極に相対的に負の電圧を、アノード電極に相対的に正の電圧を印加する。その結果、列選択されたカソード電極と行選択されたアノード電極（あるいは、行選択されたカソード電極と列選択されたアノード電極）とのアノード電極／カソード電極重複領域に位置する電界電子放出膜から選択的に真空空間中へ電子が放出され、この電子がアノード電極に引きつけられてアノードパネルを構成する蛍光体層に衝突し、蛍光体層を励起・発光させる。

このような構造の電界放出電極の製造にあたっては、例えばガラス基板から成る支持体 10 上に、例えばスパッタリング法により形成されたクロム (Cr) 層から成るカソード電極形成用の導電材料層を形成した後、周知のリソグラフィ技術及び R I E 法に基づき、導電材料層をパターンニングすることによって、矩形形状のカソード電極の代わりにストライプ状のカソード電極 11 を支持体 10 上に形成すればよい。

また、プラズマ処理、電場による配向処理、及び、加熱処理や各種のプラズマ処理等の順序は、本質的に任意とすることができる。以下の実施の形態においても同様である。

(3) 実施の形態 3 (3 極型の電界電子放出電極・電界電子放出表示装置)

本実施の形態の電界放出電極の一例の模式的な一部端面図を第 5 図に示し、表示装置の模式的な一部端面図を第 6 図に示す。

この電界放出電極は、支持体 10 上に形成されたカソード電極 11、支持体 10 及びカソード電極 11 上に形成された絶縁層 12、絶縁層 12 上に形成されたゲート電極 13、ゲート電極 13 及び絶縁層 12 に形成された開口部 (ゲート電極 13 に形成された第 1 の開口部 14 A、及び、絶縁層 12 に形成された第 2 の開口部 14 B)、並びに、第 2 の開口部 14 B の底部に露出した電界電子放出膜 15 から成る。ここで電界電子放出膜 15 は実施の形態 1 によるものであり、マトリックス 21、及び、先端部が突出した状態でマトリックス 21 中に埋め込まれたカーボンナノチューブ 20 から成る。

表示装置は、上述のような電界放出電極が有効領域に多数形成されたカソードパネル C P と、アノードパネル A P から構成され

ており、複数の画素から構成され、各画素は、複数の電界放出電極と、電界放出電極に対向して基板 30 上に設けられたアノード電極 33 及び蛍光体層 31 から構成されている。アノード電極 33 は有効領域を覆うシート状である。カソードパネル CP とアノードパネル AP とは、それらの周縁部において、枠体 34 を介して接合されている。第 6 図に示す一部端面図には、カソードパネル CP において、1 本のカソード電極 11 につき開口部 14A, 14B 及び電界電子放出膜 15 を、図面の簡素化のために 2 つずつ示しているが、これに限定するものではなく、また、電界放出電極の基本的な構成は第 5 図に示したとおりである。更には、カソードパネル CP の無効領域には、真空排気用の貫通孔 36 が設けられており、この貫通孔 36 には、真空排気後に封じ切られるチップ管 37 が接続されている。但し、第 6 図は表示装置の完成状態を示しており、図示したチップ管 37 は既に封じ切られている。また、スペーサの図示は省略した。

アノードパネル AP の構造は、実施の形態 3 にて説明したアノードパネル AP と同様の構造とすることができるので、詳細な説明は省略する。

この表示装置において表示を行う場合には、カソード電極 11 には相対的な負電圧がカソード電極制御回路 40 から印加され、ゲート電極 13 には相対的な正電圧がゲート電極制御回路 41 から印加され、アノード電極 33 にはゲート電極 13 よりも更に高い正電圧がアノード電極制御回路 42 から印加される。かかる表示装置において表示を行う場合、例えば、カソード電極 11 にカソード電極制御回路 40 から走査信号を入力し、ゲート電極 13 にゲート電極制御回路 41 からビデオ信号を入力する。あるいは

は又、カソード電極 1 1 にカソード電極制御回路 4 0 からビデオ信号を入力し、ゲート電極 1 3 にゲート電極制御回路 4 1 から走査信号を入力してもよい。カソード電極 1 1 とゲート電極 1 3 との間に電圧を印加した際に生ずる電界により、量子トンネル効果に基づき電界電子放出膜 1 5 から電子が放出され、この電子がアノード電極 3 3 に引き付けられ、蛍光体層 3 1 に衝突する。その結果、蛍光体層 3 1 が励起されて発光し、所望の画像を得ることができる。

以下、電界電子放出電極、電界電子放出表示装置のその他の実施形態については、既に実施の形態 2 において述べたもの、および通常の公知技術と同様であるので省略する。

つぎに、本発明の実施例について、図面を参照して説明する。

試験例 1 ～ 3 4

カーボンナノチューブは、第 7 図に示すアーク放電装置 6 0 (カーボンナノチューブ製造装置)を用いて作製した S W N T s (単層カーボンナノチューブ)を湿式精製によって精製し、表 1、2 に記載したサイズのカーボンナノチューブを得た。それぞれ 80 % 以上の純度のものを使用した。また、直径 1 0 0 n m、長さ 1 0 0 μ m のカーボンナノチューブは、昭和電工社製の V G C F - G を使用した。

ここで、上記カーボンナノチューブの製造装置 6 0 について説明する。放電室 6 3 はロータリーポンプ 6 1 により減圧可能となっている。放電室 6 3 の減圧状態は、真空計 6 2 によって測定される。放電室 6 3 の陽極 6 9 側に、触媒含有黒鉛材 6 5 が設置され、陰極 6 8 側に黒鉛材 6 4 が設置される。カーボンナノチューブ製造時には、H e ガス導入口 6 6 からヘリウムガスが放電室 6

3に導入され、直流電源71により陽極69および陰極68間に電圧が印加され、両者間に放電が生じる。この放電により、触媒含有黒鉛材65が蒸発し、蒸発した炭素の一部が気相で凝縮し、放電室63の内壁に煤(スス)となって付着する。生じた煤は、
5 放電室63の下部に設けられた煤回収口67により回収される。この煤を公知の湿式精製方法で処理することによりカーボンナノチューブが得られる。

本発明に従い、上記カーボンナノチューブと、熱分解性の金属化合物と、溶剤とを含む電界電子放出膜用インクを作製した。この場合上記溶剤と、カーボンナノチューブと、金属化合物粒子とをそれぞれ所定濃度で十分に混合してインクを調製した。溶剤としてはエチルアルコール(各試験例で共通)を使用した。
10

下記表1、表2に示すように、金属化合物としては、試験例1～4および試験例13～18では二酢酸ジブチル錫(DBTD A)を、試験例5～8ではテトラブトキシ錫(TButT)を、試験例9～12では四塩化錫(TCT:テトラクロロ錫)をそれぞれ使用した。また、試験例19～23では四塩化錫とフッ化アンモニウム(AF)を、試験例24～28では四塩化錫とトリフェニルアンチモン(TPA)を、試験例29～34では塩化インジウム(IC)と四塩化錫を、それぞれ併用した。
15
20

さらに、試験例19～34では添加剤の配合量を、母材を100とした場合のモル%で示した。例えば、試験例19では母材TCT100モルに対してAFを5モル%添加した。なお、上記添加剤は、母材を構成する金属元素に対してドーパントとして機能する元素を含有するものであり、インク塗膜の焼成により、ドーパント元素が上記金属元素に結合した酸化物もしくはハロゲン
25

化酸化物が生成する。具体的には、試験例 19～23 では T C T が母材、A F が添加剤（フッ素原子がドーパント）であり、試験例 24～28 では T C T が母材、T P A が添加剤（アンチモンがドーパント）である。試験例 29～34 では I C が母材、T C T が添加剤（錫がドーパント）である。

試験例 19～23 では、T C T に対する A F（フッ化アンモニウム）の配合割合を変えて、その効果を検討した。これらの試験例では、上記焼成により F T O が生成する。この場合、ドーパントはフッ素原子である。試験例 24～28 では、T C T に対する T P A の配合割合を変えて、その効果を検討した。これらの試験例では、焼成により A T O が生成する。この場合ドーパントはアンチモンである。試験例 29～34 では、I C に対する T C T の配合割合を変えて、その効果を検討した。これらの試験例では、焼成により I T O が生成する。この場合、ドーパントは錫である。

また、表 1, 2 において、「塗布膜中の C N T（カーボンナノチューブ）濃度（w t %）」は、熱分解性金属化合物が熱分解した後の膜の全重量を 100 とした場合のカーボンナノチューブの重量を示している。

つぎに、得られたインクを用いて電極基板上に電界電子放出膜を形成し、評価した。電極基板へのインク塗布（電界電子放出膜の塗膜形成）は、第 8 図のスプレー塗布装置を使用した。なお、スプレー塗布による乾燥後の塗膜膜厚は 5 μ m とした。

使用したスプレー塗布装置の構造および、これによるインク塗布方法について第 8 図を参照して説明する。上部にインク用タンク 72、下部にノズル 75、中央部にコック 72a と、これらコック 72a・ノズル 75 間の所定部位に図略の流量制御弁とを設

けることにより、塗布装置本体を構成する。この本体の上記ノズル 7 5 直近直上部位にエアー配管 7 6 および弁制御用エアー配管 7 7 を接続する。上記本体は矢印方向および紙面に垂直方向に前後動自在 (X, Y 方向に移動自在) とする。

- 5 インク塗布に際しては、電界電子放出電極基板 7 3 a をエアーチャック 7 4 の所定位置に真空吸着により固定する。コック 7 2 a を開放し、弁制御用エアー配管 7 7 から所定圧に制御された加圧エアーを上記流量制御弁に供給するとともに、エアー配管 7 6 から加圧エアーを供給する。これによりインク用タンク 7 2 内の
10 インクがノズル 7 5 から電極基板 7 3 a 上にスプレーされる。この塗布工程では、電極基板 7 3 a を X, Y 方向に移動自在させる。なお、第 8 図において符号 7 3 は電界電子放出電極であり、符号 7 3 b はインク塗膜である。

- このインク塗膜を 2 0 0 ℃にて大気中で乾燥し、4 7 0 ℃にて
15 3 0 分間焼成後、表面処理を行ってカーボンナノチューブを表面に突出させ、かくて電界電子放出電極用の電極基板 (サンプル) を作製した。この電極基板を適当な大きさに切断することにより、以下に述べるような 2 極型の電界電子放出電極および 3 極型の電界電子放出電極を得た後、これら電極の評価を行った。

- 20 第 9 図は、2 極型の電界電子放出電極を評価するための装置を示す概略図である。第 9 図に記載された符号について説明すると、7 8 はガラス押さえ用錘、7 9 はガラス基板上に I T O 膜 7 9 a を蒸着形成したアノード電極 (ガラスアノード)、8 0 はガラススプレーサー (ガラスファイバー)、8 1 は本発明に係る電界電子
25 放出膜 8 1 a を塗布したカソード電極、8 2 は電源および、電圧・電流測定器である。

カソード電極 8 1 上にガラススペーサー 8 0 を配置し、このスペーサー上にアノード電極 7 9 を、I T O 膜 7 9 a が電界電子放出膜 8 1 a と対面するように設置した。スペース保持のためにアノード電極 7 9 上に錘 7 8 を載せた。カソード電極 8 1 ・アノード電極 7 9 間に電源 8 2 にて電圧を印加し、電圧および電流値を測定した。また、アノード電極 7 9 の裏面側（錘 7 8 を載置した側）に高感度カメラを設置し、I T O 膜 7 9 a の発光を確認し、発光が著しく偏っている場合のデータは評価の対象から外した。

第 1 0 図は本発明の電界電子放出膜を評価するための 3 極型の電界電子放出電極構造の模式的断面図である。この 3 極構造は、基材（支持体）8 7 上に順次形成されたカソード電極 8 6、絶縁層（絶縁膜）8 5 およびゲート電極 8 4 と、絶縁層 8 5 およびゲート電極 8 4 に共通に形成された開口部（孔）8 8 と、この開口部 8 8 におけるカソード電極 8 6 上に形成された電界電子放出膜 8 3 とを備えてなる 3 極型の電界電子放出電極である。

この 3 極構造を構成するに際しては、ガラス板からなる基材 8 7 上にカソード電極 8 6 となる金属膜を形成した。この場合、例えばスパッタにより C r 膜を成膜してカソード電極 8 6 を作製する。このカソード電極 8 6 上に電界電子放出膜 8 3 を形成し、その上に絶縁膜 8 5 を C V D 法によって形成した。上記電界電子放出膜 8 3 は、インク焼成後にカソード電極 8 6 上にパターンニングを施して直径 1 0 μ m に形成した。絶縁膜 8 5 は例えば、テトラエトキシシランを反応性気体として使用した C V D 法によって形成することができる。絶縁膜 8 5 の膜厚は、すべての例で 1 0 μ m とした。また、電子の引き出し用電極としてのゲート電極 8 4 を、絶縁膜 8 5 膜上に C r 膜スパッタまたは蒸着によって膜

厚 $1\ \mu\text{m}$ に形成した。その後、エッチングによって直径 $30\ \mu\text{m}$ の開口部 88 を複数形成した。これらの開口部は縦横方向に、それぞれのピッチを $100\ \mu\text{m}$ として形成した。

このようにして得られた 3 極構造を、2 極構造評価用のカソード部分に設置し、ゲート電極に電圧を印加できるように配線を行い、その他は 2 極構造評価と同様にして電圧－電流プロットを測定した。

上記で得られた 2 極構造および 3 極構造のサンプルを用いて、本発明の電界電子放出膜からなる電極の評価を以下の要領で行った。

両極間に流れる電流が $1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上になったときの、単位電極間距離の電圧値を「しきい値電圧」として評価した。この場合、しきい値電圧が $3\ \text{V}/\mu\text{m}$ 未満を◎、 $3\ \text{V}/\mu\text{m}$ 以上、 $5\ \text{V}/\mu\text{m}$ 未満を○、 $5\ \text{V}/\mu\text{m}$ 以上、 $15\ \text{V}/\mu\text{m}$ 未満を△、 $15\ \text{V}/\mu\text{m}$ 以上を×とした。なお、評価結果は 2 極および 3 極のうち悪い方を優先した。

また、電界電子放出膜 83 の「表面性（表面粗度）」に関しては、非接触型 3 次元顕微鏡：Micromap 530（Micromap 社製）にて任意の 3 点の Ra を測定し、この Ra（算術平均粗さ）が $1000\ \text{nm}$ 未満を○、 $1000\ \text{nm}$ 以上、 $1500\ \text{nm}$ 未満を△、 $1500\ \text{nm}$ 以上を×とし、○を「合格」とした。

比較例 1〔有機バインダーを使用し、スクリーン印刷法で塗布した場合〕

カーボンナノチューブは、第 7 図に示すアーク放電装置 60（カーボンナノチューブ製造装置）を用いて作製した SWNTs

(単層ナノチューブ)を湿式精製によって精製し、80%以上の純度のものを使用した。

この精製カーボンナノチューブと、接着剤として酢酸ビニルと、導電粒子として銀粒子(平均粒径1 μm)と、溶剤としてエタノールとを所望の量で十分に混合して電界電子放出電極用のインクを調製した。このインクをスクリーン印刷法により、所定の電極基板上に10 μm の膜厚にて塗布した。このインク塗布膜を200℃にて大気中で乾燥し、470℃にて30分間焼成後、表面処理を行ってカーボンナノチューブを表面に突出させ、かくして2極型の電界電子放出電極を得た後、上記と同様にして評価を行った。

比較例2〔有機バインダーを使用し、スプレー装置にて塗布した場合〕

比較例1で使用したものと同一のカーボンナノチューブと、接着剤として酢酸ビニルと、導電性粒子として銀粒子(平均粒径1 μm)と、溶剤としてエタノールとを所望の量で十分に混合して電界電子放出電極用のインクを調製した。このインクを、第8図に示すスプレー装置により電極基板73a上に5 μm の膜厚にて塗布した。その後、このインク塗膜を200℃にて大気中で乾燥し、470℃にて30分間焼成後、表面処理を行ってカーボンナノチューブを表面に突出させ、かくして2極型の電界電子放出電極および3極型の電界電子放出電極を得た後、これら電極の評価を行った。

比較例3〔ケイ酸ナトリウムを使用し、スプレー装置にて塗布した場合〕

無機接着剤としてケイ酸ナトリウムと、溶剤としてイオン交換

水とを混合し、イオン交換樹脂でナトリウムイオンを除去した後、アンモニア水を添加してpHを11に調整した。この混合液に、比較例1で使用したものと同一のカーボンナノチューブと、導電性粒子として銀粒子(平均粒径1 μm)とを加え、十分に混合し、
5 第8図のスプレー装置にて5 μm の膜厚で塗布した。以下、比較例2と同一の要領・条件で2極型の電界電子放出電極および3極型の電界電子放出電極を得た後、これら電極の評価を行った。

下記表1, 2に、比較例1~3および試験例1~34に係る電界電子放出膜に使用した熱分解性金属化合物、カーボンナノチューブのサイズおよび、この電界電子放出膜を使用して作製した電
10 界放出電極の評価結果(しきい値電圧と表面性)をまとめた。

表 1

| | 熱分解性 金属化合物 | 塗布膜中の CNT 濃度 (wt%) | CNT の 直径 (nm) | CNT の 長さ (μm) | しきい 値 電圧 | 表面性 |
|--------|---------------|--------------------------|---------------------|----------------------------------|----------------|-----|
| 比較例 1 | 酢酸ビニル | 0.001 | 0.7 | 10 | ○ | × |
| 比較例 2 | 酢酸ビニル | 0.001 | 0.7 | 10 | × | × |
| 比較例 3 | ケイ酸ナトリウム | 0.001 | 0.7 | 10 | × | × |
| 試験例 1 | DBTDA | 0.0008 | 0.7 | 10 | △ | △ |
| 試験例 2 | DBTDA | 0.001 | 0.7 | 10 | ○ | ○ |
| 試験例 3 | DBTDA | 40 | 0.7 | 10 | ○ | ○ |
| 試験例 4 | DBTDA | 43 | 0.7 | 10 | × | × |
| 試験例 5 | TButT | 0.0008 | 0.7 | 10 | × | △ |
| 試験例 6 | TButT | 0.001 | 0.7 | 10 | ○ | ○ |
| 試験例 7 | TButT | 40 | 0.7 | 10 | ○ | ○ |
| 試験例 8 | TButT | 43 | 0.7 | 10 | × | × |
| 試験例 9 | TCT | 0.0008 | 0.7 | 10 | △ | ○ |
| 試験例 10 | TCT | 0.001 | 0.7 | 10 | ○ | ○ |
| 試験例 11 | TCT | 40 | 0.7 | 10 | ○ | ○ |
| 試験例 12 | TCT | 43 | 0.7 | 10 | × | × |
| 試験例 13 | DBTDA | 0.001 | 0.7 | 10 | ○ | ○ |
| 試験例 14 | DBTDA | 0.001 | 10 | 10 | ○ | ○ |
| 試験例 15 | DBTDA | 0.001 | 100 | 10 | ○ | ○ |
| 試験例 16 | DBTDA | 0.001 | 0.7 | 0.5 | ○ | ○ |

表 2

| | 熱分解性 金属化合物 | 塗布膜中の CNT 濃度 (wt%) | CNT の 直径 (nm) | CNT の 長さ (μ m) | しきい 値 電圧 | 表面性 |
|--------|---------------------------------|--------------------------|---------------------|---------------------------|----------------|-----|
| 試験例 17 | DBTDA | 0.001 | 0.7 | 10 | ○ | ○ |
| 試験例 18 | DBTDA | 0.001 | 100 | 100 | ○ | ○ |
| 試験例 19 | TCT(100mol%) + AF(5mol%) | 0.001 | 0.7 | 10 | ○ | ○ |
| 試験例 20 | TCT(100mol%) + AF(6mol%) | 0.001 | 0.7 | 10 | ◎ | ○ |
| 試験例 21 | TCT(100mol%) + AF(20mol%) | 0.001 | 0.7 | 10 | ◎ | ○ |
| 試験例 22 | TCT(100mol%) + AF(50mol%) | 0.001 | 0.7 | 10 | ◎ | ○ |
| 試験例 23 | TCT(100mol%) + AF(1000mol%) | 0.001 | 0.7 | 10 | ◎ | ○ |
| 試験例 24 | TCT(100mol%) + TPA(1mol%) | 0.001 | 0.7 | 10 | ○ | ○ |
| 試験例 25 | TCT(100mol%) + TPA(3mol%) | 0.001 | 0.7 | 10 | ○ | ○ |
| 試験例 26 | TCT(100mol%) + TPA(4mol%) | 0.001 | 0.7 | 10 | ◎ | ○ |
| 試験例 27 | TCT(100mol%) + TPA(50mol%) | 0.001 | 0.7 | 10 | ◎ | ○ |
| 試験例 28 | TCT(100mol%) + TPA(1000mol%) | 0.001 | 0.7 | 10 | ◎ | ○ |
| 試験例 29 | IC(100mol%) + TCT(3mol%) | 0.001 | 0.7 | 10 | ○ | ○ |
| 試験例 30 | IC(100mol%) + TCT(4mol%) | 0.001 | 0.7 | 10 | ◎ | ○ |
| 試験例 31 | IC(100mol%) + TCT(10mol%) | 0.001 | 0.7 | 10 | ◎ | ○ |
| 試験例 32 | IC(100mol%) + TCT(15mol%) | 0.001 | 0.7 | 10 | ◎ | ○ |
| 試験例 33 | IC(100mol%) + TCT(20mol%) | 0.001 | 0.7 | 10 | ◎ | ○ |
| 試験例 34 | IC(100mol%) + TCT(1000mol%) | 0.001 | 0.7 | 10 | ◎ | ○ |

表 1, 2 の結果から、試験例 1 ~ 34 によれば、比較例 1 ~ 3 に比べてしきい値電圧がより低く、かつ表面が平滑な電極が得られることが分かる。また、試験例 1 ~ 18 の電界電子放出膜については、熱分解生成物は一種類の金属と酸素が結合した金属酸化物であるが、試験例 1 ~ 18 と試験例 19 ~ 34 との対比で明らかかなように、電界電子放出膜を複数の金属と酸素とからなる化合物、あるいは金属とハロゲンと酸素で形成することにより、しきい値電圧がより低い電極を作製することができる。さらに、試験例 19 ~ 34 では、添加剤（ドーパント成分）の配合割合を比較的多くすることで、しきい値電圧が著しく低い電極を作製することができる。

表 1, 2 で明らかなように、本発明に係る電界放出電極によれば、比較例に係る電極に比べて、しきい値電圧がより低く、表面性がより高い。このように、本発明の電界電子放出膜を使用することで、従来の電界電子放出膜に比べて平滑性が高く、かつ電子放出特性の高い薄膜を形成することができることが分かる。

第 11 図は試験例 19 ~ 34 で作製した電界電子放出電極についての、ドーパント濃度と抵抗率との関係を示すグラフであって、電界電子放出膜を形成する化合物の種類をパラメータとするものである。第 11 図の横軸（ドーパント濃度）は、「金属・ドーパント・酸素」からなる電界電子放出膜についての、金属元素 100 モルに対するドーパント元素のモル数を示す。

ところで、電界電子放出電極では、抵抗率が小さいほど好ましく、しきい値電圧についての特性の優れた電界電子放出表示装置が可能になる。第 11 図で明らかなように、抵抗率の大小関係は $ITO < FTO < ATO$ となっており、ITO が最も低い。すな

わち、試験例 19～34 の中では、試験例 29～34 により、抵抗率が最も低い電極が得られることが分かる。

第 12 図は試験例 30 で得られた、2 極型構造における電界電子放出電極の I V 特性曲線であり、評価条件は $300\text{ }\mu\text{m}$ のスペーサによりアノード電極とカソード電極を分け、アノード電極に電圧を印加することにより、カソード電極上の電界電子放出電極から電子を抽出して行った。典型的な 2 極型構造における電界電子放出電極の I V 特性では、しきい値電圧が $0.1\sim 1.5\text{ V}/\mu\text{m}$ の範囲内にあり、ドライブ電圧は $0.03\sim 5\text{ V}/\mu\text{m}$ の範囲内にある。試験例 30 では、しきい値電圧が $0.9\text{ V}/\mu\text{m}$ 、ドライブ電圧が $0.3\text{ V}/\mu\text{m}$ であった。

さらに、第 13 図は試験例 30 で得られた、3 極型構造における電界電子放出電極の特性曲線であって、絶縁層の膜厚をパラメータとして示したものである（第 10 図を参照）。この特性曲線を得るに際しては、カソード電極上に絶縁層を設け、その上にさらにゲート電極を設け、スペーサ（典型的に 0.3 mm から 3 mm ）を挟んでアノード電極を設置した。そして、ゲート電極にカソード電極から電子を放出させるために電圧を印加し、アノード電極上に形成された蛍光体を発光させるために必要な運動量を電子に与えるため（電子を加速させるため）の電圧を印加した。カソード電極上の絶縁層の厚みを $1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10\text{ }\mu\text{m}$ としたときの評価結果は第 13 図に示すとおりである。

典型的な 3 極型構造における電界電子放出電極の I V 特性では、絶縁層の厚み $1\text{ }\mu\text{m}$ では、しきい値電圧が $0.1\sim 1.5\text{ V}$ の範囲内にあり、ドライブ電圧は $0.03\sim 5\text{ V}$ の範囲内にある。絶縁層の厚み $5\text{ }\mu\text{m}$ では、しきい値電圧が $0.5\sim 7.5\text{ V}$ の範囲

内にあり、ドライブ電圧は0.15～25Vの範囲内にある。絶縁層の厚み10 μ mでは、しきい値電圧が1～150Vの範囲内にあり、ドライブ電圧は0.3～50Vの範囲内にある。

試験例30のしきい値電圧とドライブ電圧の値は、(a)絶縁層の厚み1 μ mの場合は、しきい値電圧が0.9V、ドライブ電圧が0.3V、(b)絶縁層の厚み5 μ mの場合は、しきい値電圧は4.5V、ドライブ電圧が1.5V、(c)絶縁層の厚み10 μ mの場合は、しきい値電圧が9V、ドライブ電圧が3Vであった。

10 本発明では熱分解性の金属化合物を熱分解させた熱分解生成物を接着剤としてカーボンナノチューブ含有電子放出膜に使用することで、焼成後に残存気体の少ない膜を形成することができた。なお、上記実施例では、代表的な熱分解性の有機金属化合物として二酢酸ジブチル錫、テトラクロロ錫、テトラブトキシ錫、
15 塩化インジウム、トリフェニルアンチモンまたは塩化アンチモンを使用し、溶剤としてエチルアルコールを使用した。本発明はこれらに限定されるものではなく、他の熱分解性金属化合物および溶剤を使用することで、同様に優れた結果を得ることができる。

以上の説明で明らかなように、本発明によれば電界電子放出膜
20 における接着剤として金属化合物の熱分解生成物を使用することで、残存気体の少なく、放出電子量が安定した電界電子放出膜を形成することができる。このため、本発明の電界電子放出膜を使用した電界電子放出表示装置は、安定した輝度を有するものとなる。

25 また本発明によれば、基板との接着性と導電性の付与とを共に確保することができるため、膜の導電性を従来のように導電性粒

子を添加することによって確保する必要がないため薄膜化が可能である。また薄膜化することで、膜の面内での抵抗値が均一となり、かつ平滑性が高く、電子放出特性の高い電界電子放出膜を形成することができる。

請求の範囲

1. 電界電子放出電極に用いられる電界電子放出膜において、
該電界電子放出膜がカーボンナノチューブ構造体を0.001～
5 40重量%と、熱分解性の金属化合物を熱分解して得られる熱分
解生成物とを含むことを特徴とする電界電子放出膜。
2. 前記熱分解性の金属化合物が有機金属化合物であることを
特徴とする請求の範囲第1項に記載の電界電子放出膜。
3. 前記熱分解性の金属化合物が金属塩であることを特徴とす
10 る請求の範囲第1項に記載の電界電子放出膜。
4. 前記熱分解性の金属化合物が有機金属塩化合物であることを
特徴とする請求の範囲第1項に記載の電界電子放出膜。
5. 前記熱分解性の金属化合物が金属錯体であることを特徴と
する請求の範囲第1項に記載の電界電子放出膜。
- 15 6. 前記熱分解生成物が複数の金属からなるものであることを
特徴とする請求の範囲第1項に記載の電界電子放出膜。
7. 前記複数の金属が、Snと、InおよびSbから選ばれる
少なくとも1種の金属であることを特徴とする請求の範囲第6
項に記載の電界電子放出膜。
- 20 8. 前記複数の金属が、SnとInであり、Inに対するSn
の割合が6原子%以上であることを特徴とする請求の範囲第7
項に記載の電界電子放出膜。
9. 膜厚が0.05～20 μ mであることを特徴とする請求の
範囲第1項に記載の電界電子放出膜。
- 25 10. 支持体上に順次形成されたカソード電極および電界電子
放出膜からなる2極型の電界電子放出電極であって、

前記電界電子放出膜が、カーボンナノチューブ構造体を 0.001～40 重量%と、熱分解性の金属化合物を熱分解して得られる熱分解生成物とを含むことを特徴とする電界電子放出電極。

11. 支持体上に順次形成されたカソード電極、絶縁層およびゲート電極と、前記絶縁層およびゲート電極に共通に形成された開口部と、少なくとも該開口部におけるカソード電極上に形成された電界電子放出膜とからなる 3 極型の電界電子放出電極であって、

- 10 前記電界電子放出膜が、カーボンナノチューブ構造体を 0.001～40 重量%と、熱分解性の金属化合物を熱分解して得られる熱分解生成物とを含むことを特徴とする電界電子放出電極。

12. 複数の電界電子放出電極を備えたカソードパネルと、蛍光体層およびアノード電極を備えたアノードパネルとが、それぞれの周縁部で接合されてなる電界電子放出表示装置であって、

- 15 前記電界電子放出電極に請求の範囲第 10 項または第 11 項に記載の電極を用いることを特徴とする電界電子放出表示装置。

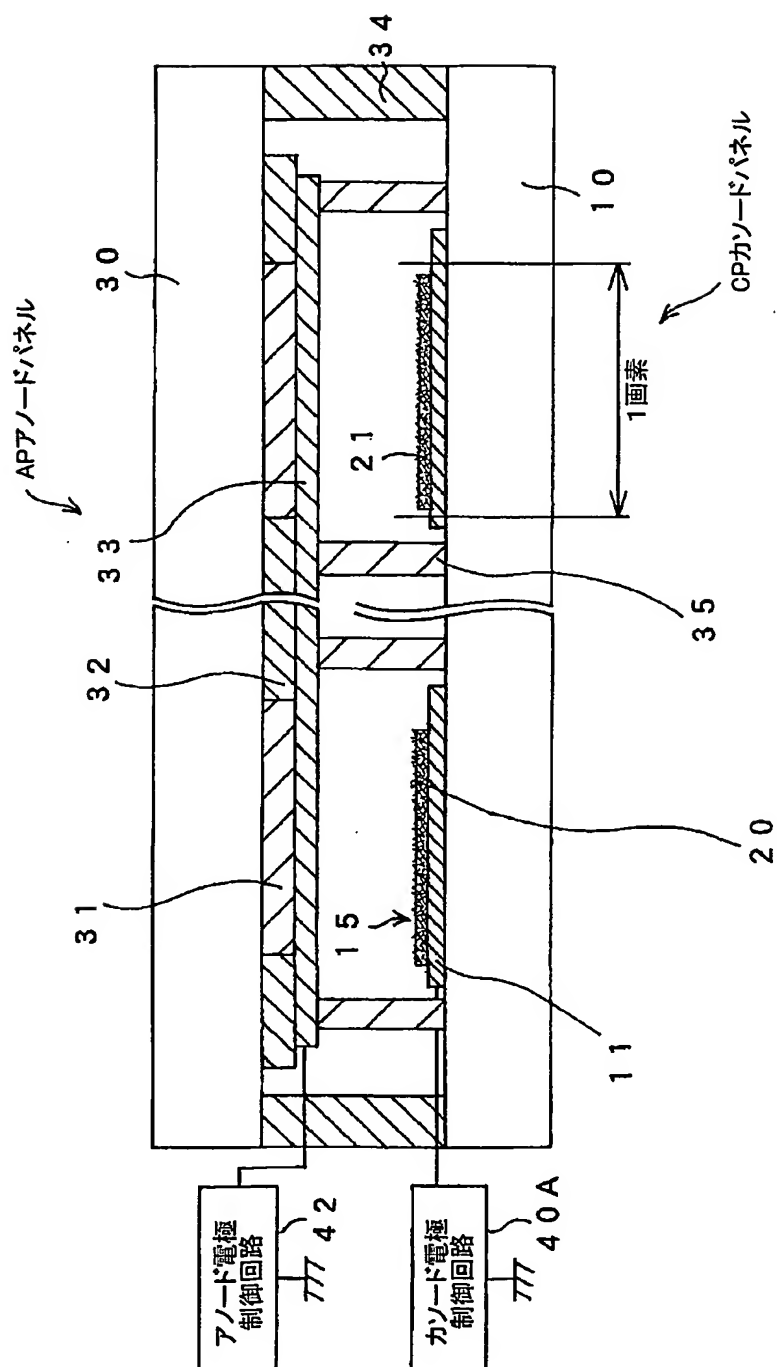


Fig. 1

2/13

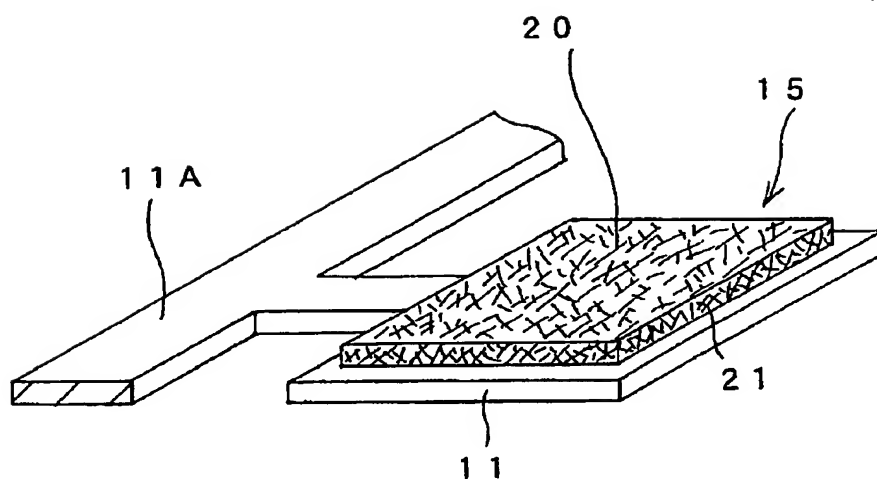


Fig.2

3/13

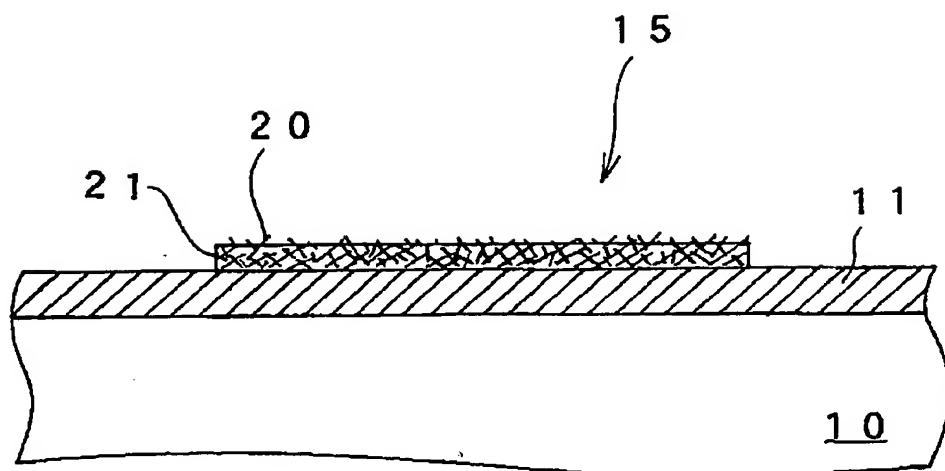


Fig.3

Fig.4A

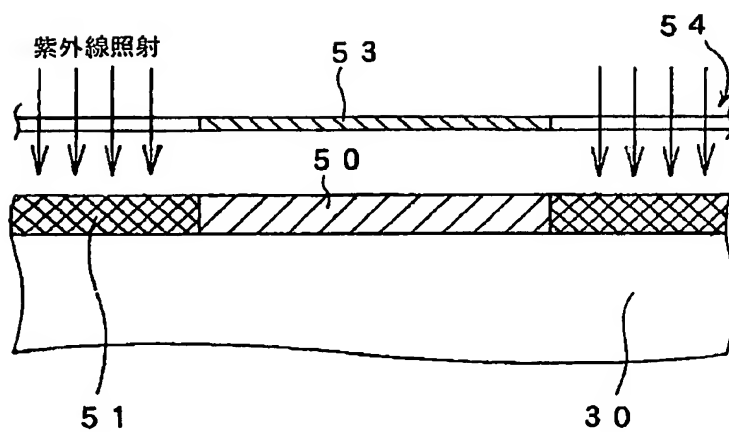


Fig.4B



Fig.4C

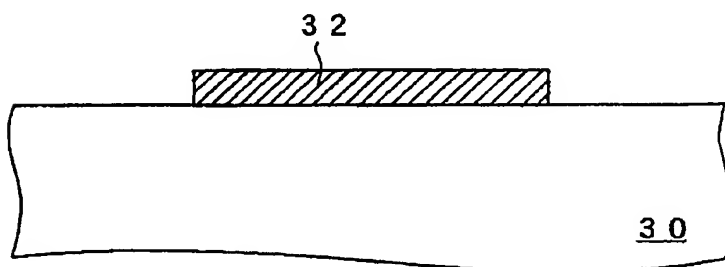
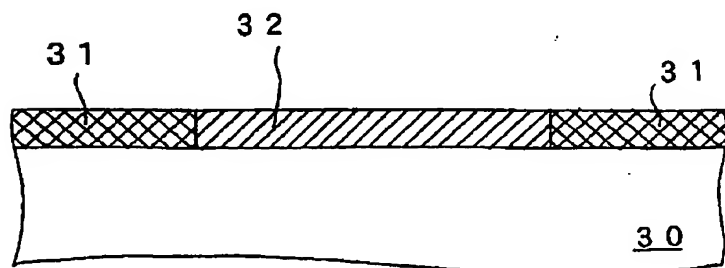


Fig.4D



5/13

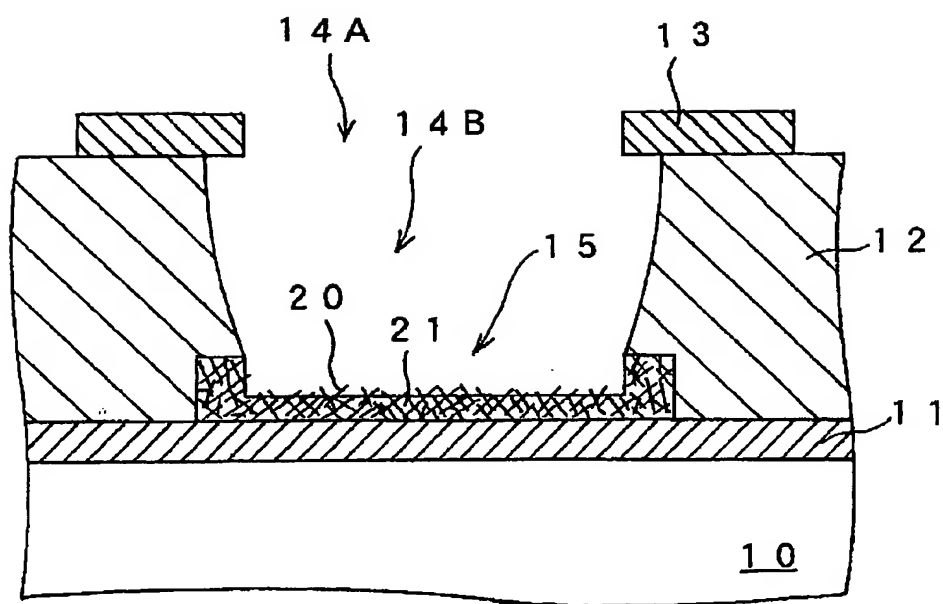


Fig.5

6/13

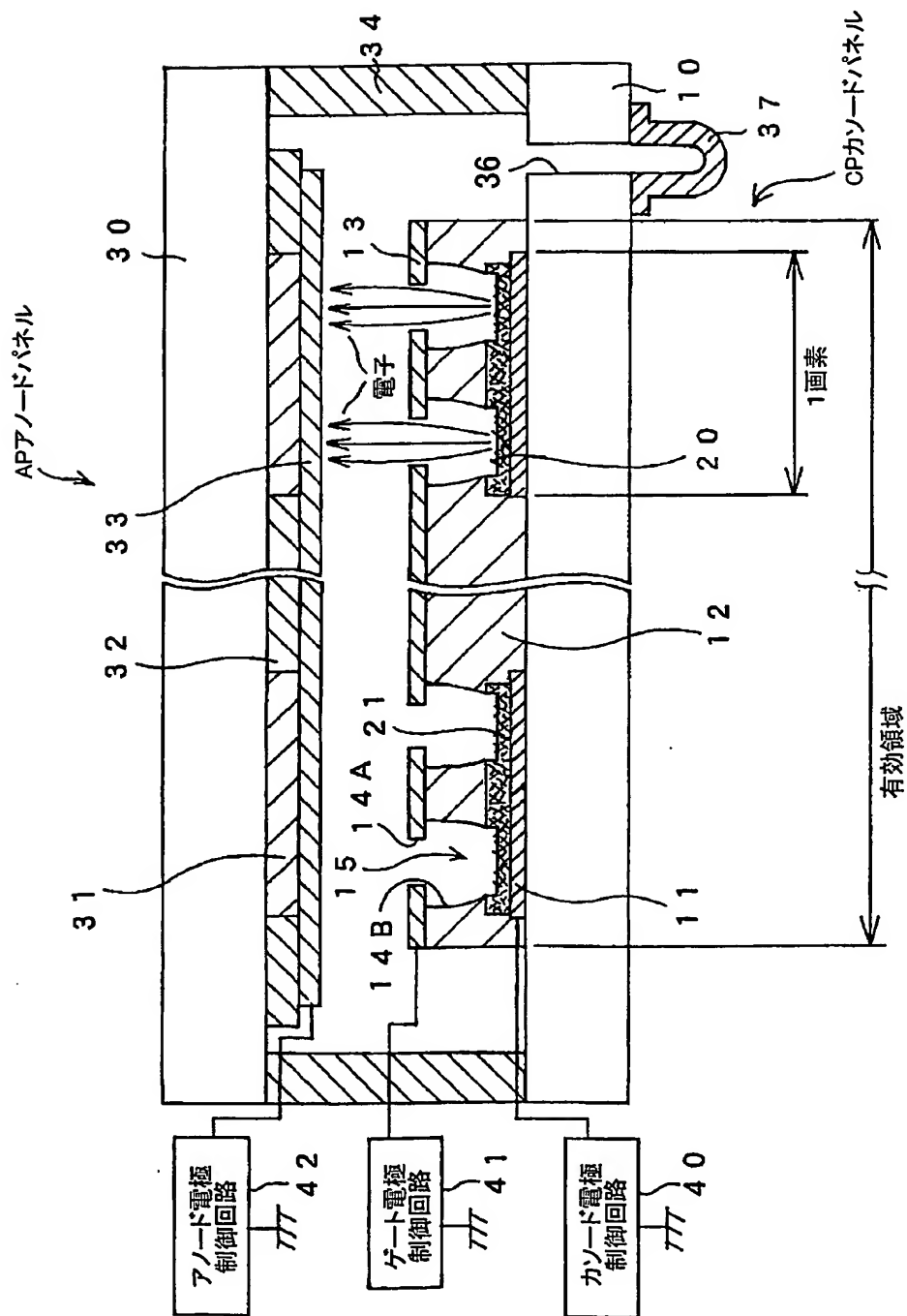


Fig. 6

7/13

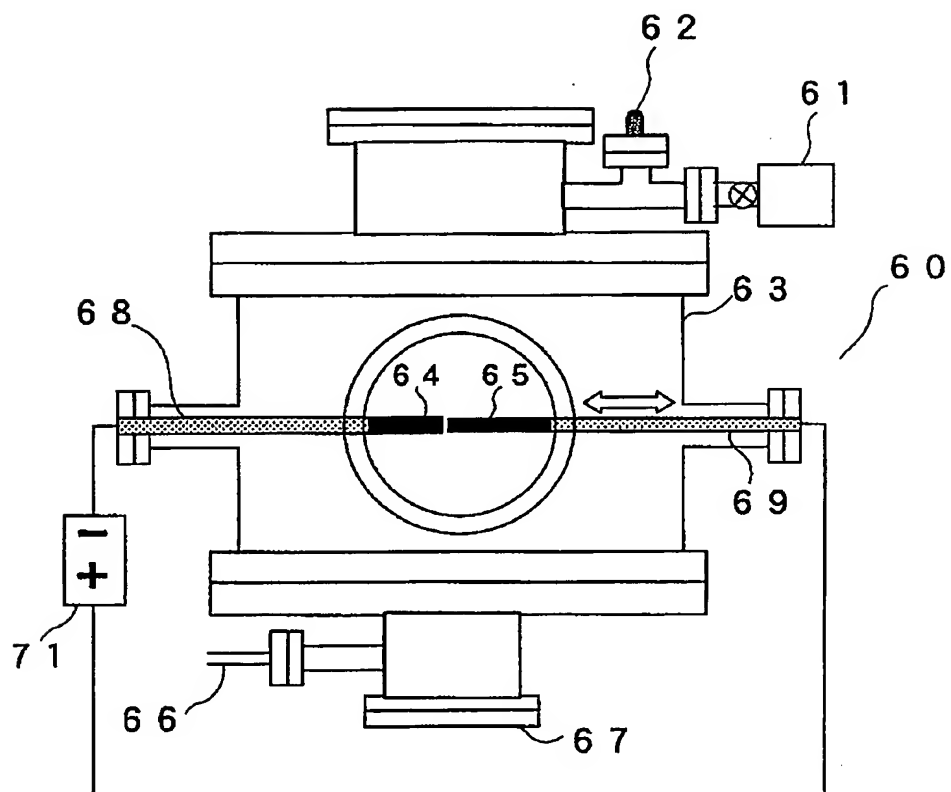


Fig.7

8/13

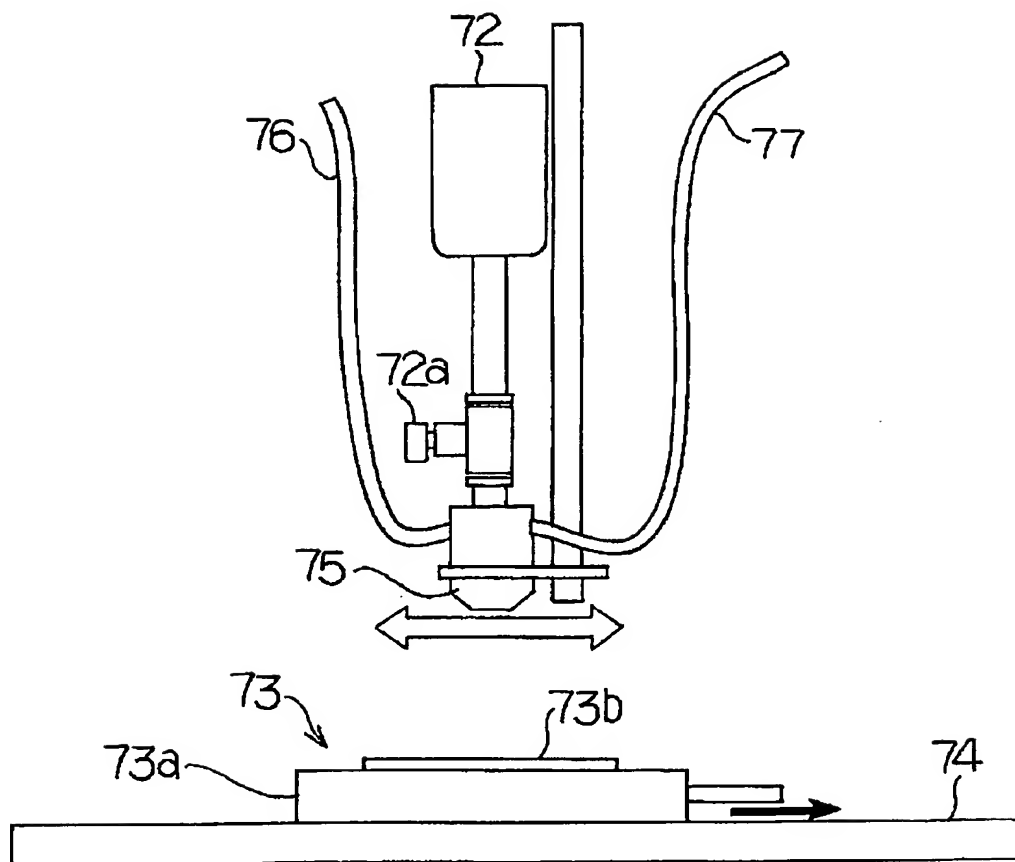


Fig.8

9/13

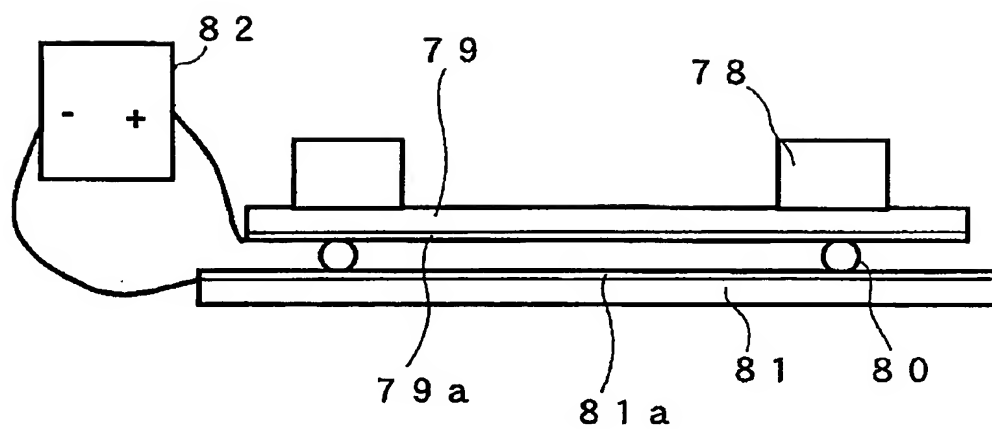


Fig.9

10/13

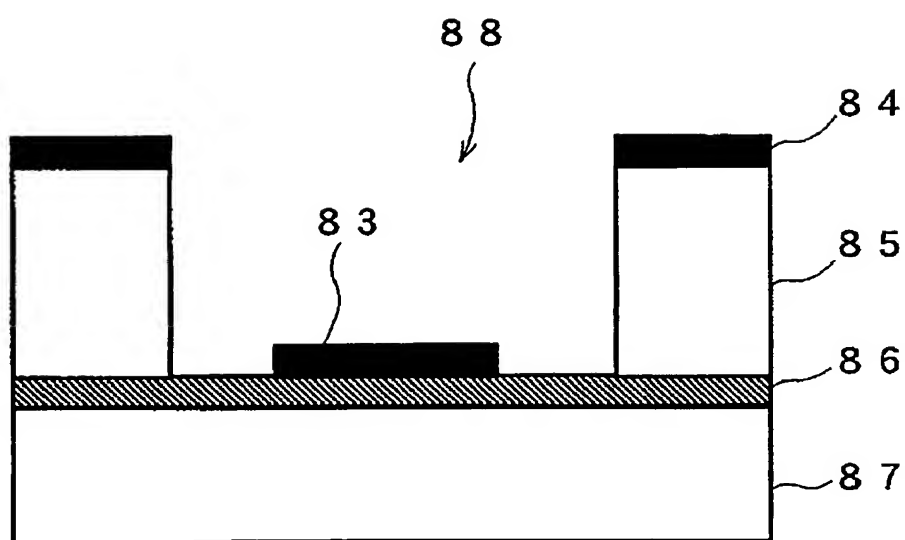


Fig.10

11/13

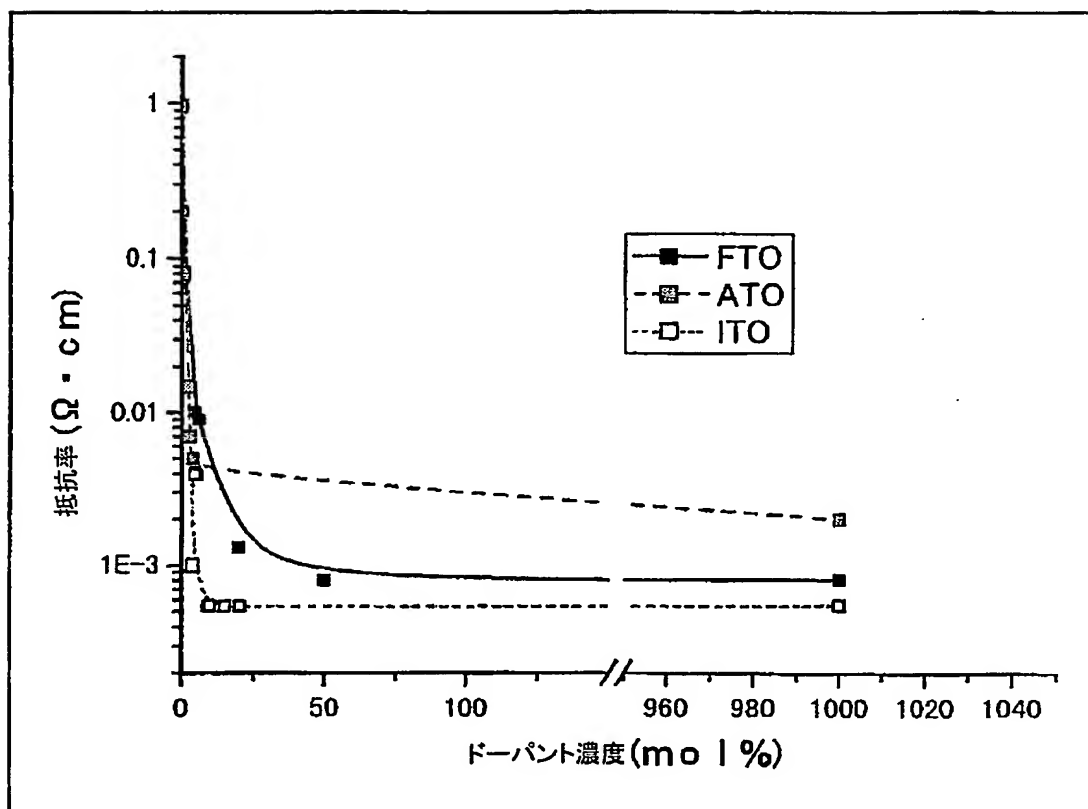


Fig.11

12/13

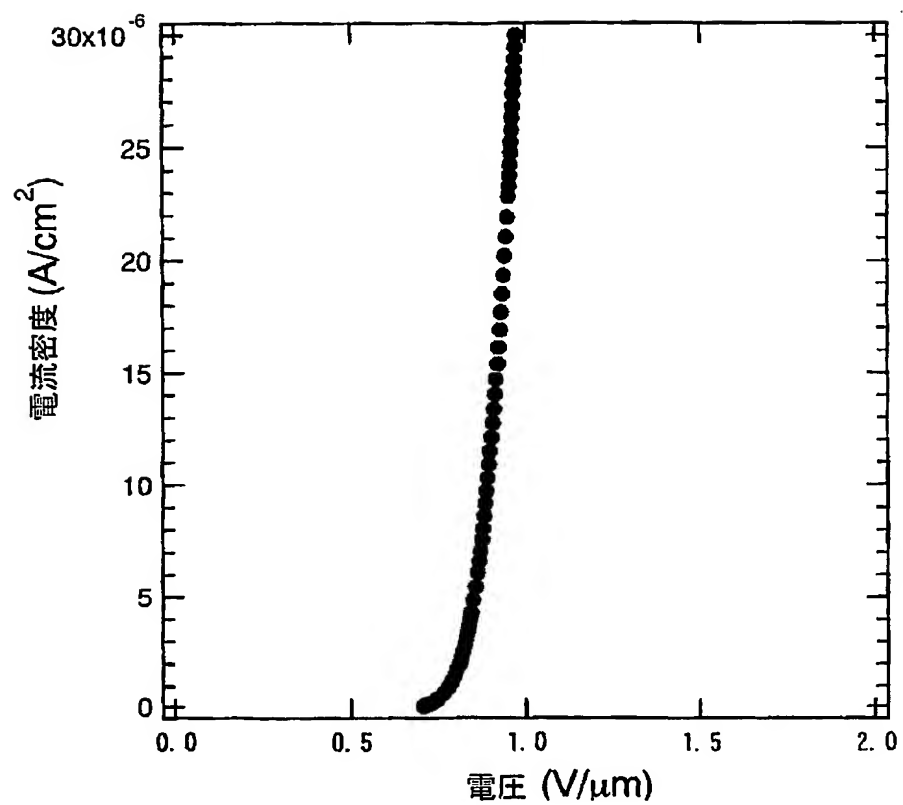


Fig.12

13/13

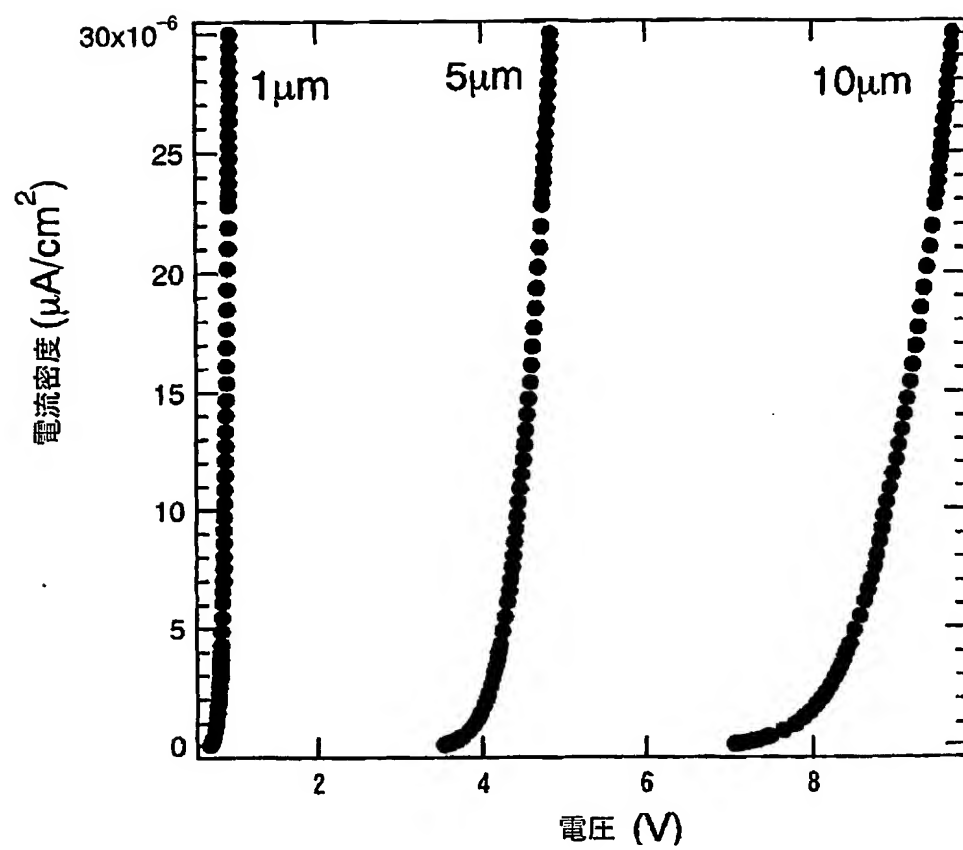


Fig.13